

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract
of Document 5)

(11)Publication number : 03-021947

(43)Date of publication of application : 30.01.1991

(51)Int.Cl.

G03C 7/26

G03C 1/06

G03C 7/407

(21)Application number : 01-156324

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1989

(72)Inventor : HAYASHI HIROSHI

(54) ULTRA HIGH SPEED PROCESSABLE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND COLOR IMAGE FORMING METHOD**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain high quality and to shorten the time required to develop a sensitive material to ≤ 20 sec by regulating the initial rate of swelling of the sensitive material as a new concept to $\geq 30\%$.

CONSTITUTION: At least two layers contg. a photosensitive silver halide emulsion and a diffusion resistant oil-soluble coupler forming a dye stuff by coupling with the oxidant of an arom. prim. amine color developing agent are formed on at least one side of a substrate. The photosensitive layer have different photosensitive wavelength regions. The initial rate of swelling of the resulting sensitive material is regulated to $\geq 30\%$. Several drops of a developing soln. kept at 35°C are dropped on the sensitive material and the ratio of the thickness (μm) of the sensitive material swollen in 1 sec after the dropping to that swollen to the satd. state is calculated. This calculated value is defined as the initial rate of swelling. A color photograph having high image quality is obtd. by color development within 20 sec.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Concise explanation of document

JP-A-3-21947

As a means of improving an ultra-rapid processing suitability, it has been considered to reduce a coating amount of organic materials and a coating amount of a hydrophilic binder by employment of a highly active coupler or a coupler capable of providing a large molecular extinction coefficient of a colored dye, and/or to employ a silver halide emulsion that can be rapidly developed. For example, JP-A-3-21947 proposes to set a limitation in terms of a coating amount of a hydrophilic colloid. However, these means are insufficient in terms of compatibility of digital exposure suitability with suitability of ultra-rapid processing which indicates that a total processing time of from start of development up to completion of drying is a level of 1 to 2 minutes.

Document 5)
(JP-A-3-21947)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-21947

⑬ Int. Cl.³

G 03 C

7/26

1/06

7/407

識別記号

Z

庁内整理番号

8910-2H

7102-2H

7915-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全34頁)

⑭ 発明の名称 超迅速処理可能なカラー写真感光材料およびそのカラー画像形成法

⑮ 特 願 平1-156324

⑯ 出 願 平1(1989)6月19日

⑰ 発 明 者 林 博 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑱ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 会社

明 細 書

1. 発明の名称 超迅速処理可能なカラー写真感光材料およびそのカラー画像形成法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の少なくとも一方の側に、感光性ハロゲン化銀乳剤と芳香族第1級アミン発色現像主薬の酸化物とのカップリングにより、色素を形成する耐拡散化された油溶性カプラーとを含む層を少なくとも2層有し、且つこれらの感光層の感光波長域が互いに異なっているカラー写真感光材料において、その「初期膨潤率」が、30%以上であることを特徴とする超迅速処理可能なカラー写真感光材料。

(2) 前記ハロゲン化銀乳剤が、塩化銀を90 mol% 以上を含有する乳剤であり、且つ支持体上に塗布される全親水性コロイド(固形分)が、2.0~8.0 g/m²であることを特徴とする、請求項(1)記載の超迅速処理可能なカラー写真感光材料。

(3) 親水性コロイドがゼラチンとアクリル酸系ポリマーであることを特徴とする、請求項(2)記載の超迅速処理可能なカラー写真感光材料。

(4) 支持体上に塗布される全ゼラチン(固形分)が3.5~6.5 g/m²であり、且つ該支持体上の写真構成層がノオキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジン塩により9.3×10⁻⁵~6.9×10⁻⁴ モル/g・ゼラチンの添加量で硬膜されていることを特徴とする、請求項(2)記載の超迅速処理可能なカラー写真感光材料。

(5) 請求項(1)記載のカラー写真感光材料を像様露光後、20秒以内に発色現像することを特徴とするカラー画像形成法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそのカラー画像形成法に関するものであり、詳しくは超迅速処理性に優れた高品質のカラープリントを形成するための新規なカラー写真感光材料およびそのカラー画像形成法に関する。

(従来の技術)

近年、カラー写真感光材料の処理に対しては、ますます高効率、高生産性が要求されるようになってきた。この傾向は特にカラープリントの生産に対して顕著であり、短納期の仕上げに対する要請からプリント処理時間の短縮が強く望まれている。

カラープリントを仕上げる工程は、良く知られているように露光および発色現像処理からなっている。高感度な感光材料を用いることが露光時間の短縮につながる。一方、発色現像処理時間の短縮に対しては現像の迅速化の可能な感光材料と処理液あるいは処理方法を組み合わせたシステムの実現が必須である。

こうした課題を達成する技術として、従来カラープリント用感光材料(以下カラー印画紙と呼ぶ)に広く用いられてきた臭化銀含有率の高い塩臭化銀乳剤の代りに塩化銀乳剤を含有するカラー写真感光材料を処理する方法が知られている。例えば、国際特許公開WO 87-04534号には塩化銀

エツト方式)のトータル処理時間と比べれば未だ満足のいくレベルとは言い難い。

そのため、高画質のカラープリントが安価に得られるハロゲン化銀カラー発色方式を用いて20秒以内に発色現像処理してトータルの処理時間が大幅に短縮された超迅速処理のためのハロゲン化銀カラー感光材料の開発が望まれていた。

一方、乳剤技術以外からの迅速処理化のアプローチも研究されている。特に塩臭化銀乳剤系に於いて現像時間を180秒以下にできる技術として、特開昭63-38937号、同63-40144号、同63-146039号、同61-286855号、同61-289350号や同61-286854号などに処理液による感光材の膨潤厚みやゼラチン塗布量のコントロールや新しい現像主薬種が提案されている。

しかしながら、これら従来の知見を基にしては20秒以下の発色現像時間で満足のいく高画質のカラー写真を得ることはできなかった。

(発明が解決しようとする課題)

乳剤よりなるカラー写真感光材料を實質的に亜硫酸イオンおよびベンジルアルコールを含有しないカラー現像液で迅速処理する方法が開示されている。

また、上記特許以外にも特開昭61-70552号には高塩化銀カラー写真感光材料を用い、現像中、現像浴への逆流が起こらない量の補充液を添加するという現像液の低補充化のための方法が記載され、さらに、特開昭63-106655号には、処理の安定化を目的として、高塩化銀カラー写真感光材料をヒドロキシルアミン系化合物と一定濃度以上の塩素イオンを含む発色現像液で処理する方法が開示されている。

このように高塩化銀乳剤の使用や現像処理液の工夫によつて、従来の塩臭化銀乳剤の系に於ける3分30秒現像(例えば富士写真フィルム製カラー処理CP-20)から45秒現像(例えば富士写真フィルム製CP-40FASなどトータル処理時間4分)に短縮されたが、他のカラー方式(例えば静電転写方式、熱転写方式、インクジ

以上述べてきたことから明らかなように、本発明の目的は高品質でしかも現像時間を20秒以内という迅速処理でカラー画像を形成する方法を提供することである。

また他の目的は、トータル処理時間も大巾に減少し、他のカラー方式の記録材料に対して高画質でかつ処理時間でも対抗しうるハロゲン化銀カラー感光材料を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は鋭意研究を重ねた結果、従来の知見にはない全く新しい概念である感光材の「初期膨潤率」を30%以上に制御することによつて上記諸目的が効果的に達成できること、またハロゲン化銀乳剤として高塩化銀乳剤を使用し、且つ感光材中使用する全親水性コロイドの量を2.0~8.0g/m²に抑えることによつていつそう効果的に達成できることを見出し、本発明に到つた。即ち、本発明は下記のカラー写真感光材料ならびにカラー画像形成法である。

(1) 支持体の少なくとも一万の個に、感光性ハ

ロゲン化銀乳剤と芳香族第1級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリングにより、色紫を形成する耐拡散化された油溶性カプラーとを含む層を少なくとも2層有し、且つこれらの感光層の感光波長域が互いに異なっているカラー写真感光材料であつて、その初期膨潤率が30%以上であることを特徴とする超迅速処理可能なカラー写真感光材料。

(2) 前記感光性ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀を90mol%以上を含有する乳剤であり、更に感材中に使用する全親水性コロイドが、2.0~8.0g/m²であることを特徴とする、前項(1)記載の超迅速処理可能なカラー写真感光材料。

(3) 親水性コロイドがセラチンとアクリル酸系ポリマーであることを特徴とする、請求項(2)記載の超迅速処理可能なカラー写真感光材料。

(4) 支持体上に塗布される全セラチン(固形分)が3.5~6.5g/m²であり、且つ該支持体上の写真構成層がノオキシ3,5-ジクロロ-s-トリアジン塩により $9.3 \times 10^{-5} \sim 6.9 \times 10^{-4}$ モル/g・セラチンの添加量で硬膜

されていることを特徴とする、請求項(2)記載の超迅速処理可能なカラー写真感光材料。

(5) 請求項(1)記載のカラー写真感光材料を像媒露光後、20秒以内で発色現像することを特徴とするカラー画像形成法。

以下に本発明を詳しく説明する。

始めに初期の現像挙動について説明する。

通常、カラー印画紙の現像は、①現像液の膜内への浸入、②感光材料の膜の膨潤、③アルカリの膜内への拡散、④現像主薬などの膜内への拡散、⑤ハロゲン化銀の現像の過程を経由する。それ以降カプラーの発色速度とかオイル中への現像主薬の浸入などがあるが、現像のごく初期に生じる過程ではない。

従来の塩化銀乳剤(現像時間3分30秒、富士写真フィルム㈱カラーペーパー処理システムCP-20など)では、上記プロセスのうち、①、②、③および④がほとんど平衡状態に達したのちに、ハロゲン化銀の現像反応がおこる。これは、

塩化銀が現像が始まるまでの誘導期を有しているため⑤過程が律速過程であつた。使用するハロゲン化銀乳剤を高塩化銀型にするなどで⑤過程の迅速化が達成されると、もはや⑤過程ではない過程が律速になつてくる。特に現像時間が20秒以下になると、上記過程の②、③、④の影響が非常に大きくなる。富士写真フィルム㈱製フジカラーペーパースーパーFAおよびCP40FAS処理システムを用いた本発明者の研究結果では、それぞれ現像操作の開始後、②の過程で平衡値に達するのに5~20秒、③の過程では最下層へアルカリが供給されるのに5~6秒、④の過程で最下層への供給に7~8秒も要し、また最下層の現像が開始されるのに約10秒にならないと生じないことがわかつた。

仮に現像を20秒としても、そのうちの約10秒間は現像工程時間には使用されていない。

この事から考えると、上記の①~④の過程(特に③~④)の迅速化が20秒以下の現像に重要な因子であることがわかる。現像反応が十分に迅速

化されると、どのような場合にも現像主薬の供給や膜内のpHが律速過程になつてくる。

つまり、現像時間150秒前後では、膨潤の厚みなどは平衡値に達した膨潤厚みが要因として大きく作用する。

ところが本発明では、現像時間20秒以下の領域での現像を対象にしており、この場合の膨潤は平衡厚みではなく現像の初期1~2秒での現像液取り込み量に関する膨潤厚が大きく作用する。このように、本発明は先行技術として開示されている内容とは全く異なるものである。

本発明において「初期膨潤率」とは、下記の測定法で実施し算出したものである。本発明で作成した感光材料に、35°Cに保温した現像液(実施例1の現像液)を数滴滴下し、0.5秒に1回の割合で感光材料表面を打点し、膜の膨潤厚を測定する。現像液滴下後、1秒後の膨潤厚み(単位:μm)と飽和膨潤厚みの比率を計算し、その値を初期膨潤率と定義する。この初期膨潤率は現像の初期に現像液をどれくらい膜中にもち込めるか

というパラメーターであり、本発明の目的である迅速現像に対する影は極めて大きく、非常に重要なパラメーターである。

本発明は、主として現像工程の迅速化を目的としたものであるが、本発明を実施すると現像工程の他にも（初期の膨潤スピードが増加したためと考えられるが）漂白定着過程でも、感光層中に残留している主薬の漂白定着液への除去もはやく、トータルの処理時間を短くするのに寄与していることがわかった。さらに水洗工程においても上記のために水洗液中での残存主薬の除去がはやい上に、水洗液中にもち込まれてくる残存主薬も少なく、水洗液中に排出される量が少なく、水洗液の使用量も軽減できるなどの長所もあることがわかった。以上のように本発明を実施すると、現像の迅速化だけでなく、漂白定着工程および水洗工程も迅速化でき、さらに、水洗水の補充量も少なくなり、自動現像機の大きさをコンパクトにできるなどのメリットがあることもわかった。

本発明の特徴である初期膨潤率を増加させるた

速に感光層内部にもち込むのに効果がある。

その他、感光層内の組成を調節するとか現像液の組成や処理条件でも初期の膨潤挙動を変化させることが可能であるが、本発明は迅速現像に必要な初期膨潤率を30%以上に制御することが重要な因子である。初期膨潤率は40%以上が本発明の目的を達成する上で好ましく、この値は大きいほどより好ましい。

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層および赤感性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層ずつ塗設して構成することができる。一般のカラー印刷紙では、支持体上に前出の順で塗設されているのが普通であるが、これと異なる順序であつても良い。また、赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を前記の乳剤層の少なくとも一つの替りに用いることができる。これ等の感光性乳剤層には、それぞれの波長域に感度を有するハロゲン化銀乳剤と、感光する光と補色の関係にある色素一すなわち青に対するイエロー、緑に対するマゼンタを

めには、以下のような方法が好ましい。

第1には感光層中の親水性コロイドを減少させる。親水性コロイドによる膨潤は水やアルカリの浸透にともなつて生じるので、感光層の上側から徐々に吸水して膨潤していく。現像液に浸透して1秒間では感光層の下部にまで水分が行かず、その結果、下層にある乳剤層は現像されず、迅速処理が出来ない。そのために親水性コロイドを減少させて迅速に膨潤させ、下層の乳剤層へアルカリと現像主薬を供給することが可能になる。

第2には高吸水性のポリマーを感光層中に添加し、一部は親水性コロイドの代替を行う。この方法では、膜外のアルカリや主薬を濃度勾配による拡散だけでなく、急激に感光層内へ吸収することができる。

第3には、硬膜剤を適切に使用する。硬膜剤により親水性コロイドを適度に架橋させる。架橋させた部分は吸水しないために自由な水の通り道になり下層への拡散を促進することができる。表面についても上記と同様な事が起り、系外の水を迅

して赤に対するシアンを形成する所謂カラーカプラーを含有させることで減色法の色再現を行うことができる。ただし、感光層とカプラーの発色色相とは、上記のような対応を持たない構成としても良い。

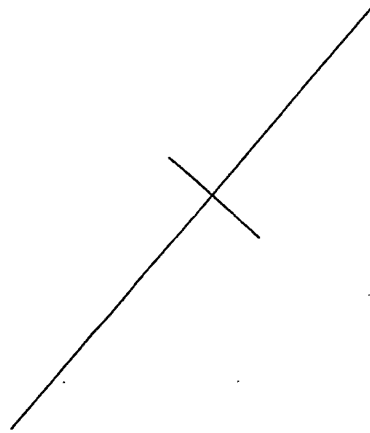
本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、実質的に沃化銀を含まない塩化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なつていても等しくても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。また、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとつても組成の等しい所謂均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア（芯）とそれを取り囲むシェル（殻）（一層または複数層）とでハロゲン組成の異なる所謂核層型構造の粒子あるいは、粒子内部

もしくは表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面上に異組成の部分が接合した構造)の粒子などを適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかをを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であつても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であつても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであつても良い。

本発明の迅速処理に適した感光材料には塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。これ等高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は90モル%以上が好ましく、95モル%以上が更に好ましい。

こうした高塩化銀乳剤においては臭化銀局在層を先に述べたような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部および/または表面に有する構造

のものが好ましい。上記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を超えるものがより好ましい。そして、これらの局在層は、粒子内部、粒子



表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを挙げることができる。

一方、感光材料が圧力を受けたときの感度低下を極力抑える目的で、塩化銀含有率90モル%以上の高塩化銀乳剤においても、粒子内のハロゲン組成の分布の小さい均一型構造の粒子を用いることも好ましく行われる。

また、現像処理液の補充量を低減する目的でハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合にはその塩化銀含有率が98モル%~100モル%であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの)は、0.1 μ ~2 μ が好ましい。

また、それらの粒子サイズ分布は変動係数(粒

子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの)20%以下、望ましくは15%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体あるいは八面体のような規則的な(regular)結晶形を有するもの、球状、板状などのような変則的な(irregular)結晶形を有するもの、あるいはこれらの複合形を有するものを用いることができる。また、種々の結晶形を有するものの混合したものからなっているものも良い。本発明においてはこれらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するのが良い。

また、これら以外にも平均アスペクト比(円換算直径/厚み)が5以上、好ましくは8以上の平板状粒子が投影面積として全粒子の50%を超えるような乳剤も好ましく用いることができる。

本発明に用いる塩臭化銀乳剤は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. P. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press 社刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (Focal Press社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでも良く、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、およびそれらの組み合わせなどのいずれの方法を用いても良い。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法(所謂逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわち所謂コントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明においては目的とする分光感度に対応する波長域の光を吸収する色素一分光増感色素を添加することで行うことが好ましい。このとき用いられる分光増感色素としては例えば、P. M. Harmer著 *Heterocyclic compounds - Cyanine dyes and related compounds* (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊、1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例は、前出の特開昭62-215272号公報明細書の第22頁右上欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウムなどの塩、あるいは第Ⅷ族元素である鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塩もしくは錯塩を挙げることができる。特に上記第Ⅷ族元素は好ましく用いることができる。これ等の化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるがハロゲン化銀に対して 10^{-3} ～ 10^{-2} モルが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感および分光増感を施される。

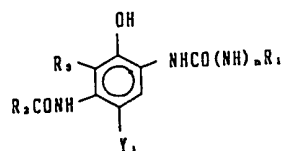
化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感などを単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報明細書の第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される所謂表面潜像型乳剤、あるいは潜像が主として粒子内部に形成される所謂内部潜像型乳剤のいずれのタイプのものであっても良い。

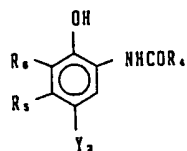
本発明がカラー感光材料に適用される場合、該カラー感光材料には芳香族アミン系発色現像薬の酸化体とカップリングしてそれぞれイエロー、マゼンタ、シアンに発色するイエローカブラー、マゼンタカブラー及びシアンカブラーが通常用いられる。

本発明において好ましく使用されるシアンカブラー、マゼンタカブラーおよびイエローカブラーは、下記一般式(C-I)、(C-II)、(M-I)、(M-II)および(Y)で示されるものである。

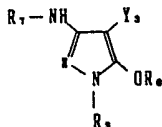
一般式(C-I)



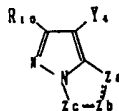
一般式 (C-II)



一般式 (M-I)



一般式 (M-II)



オキシフェニルチオメチル基、ブタンアミドメチル基、メトキシメチル基などを挙げることができる。

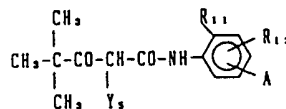
前記一般式 (C-I) または (C-II) で表われるシアンカブラーの好ましい例は次の通りである。

一般式 (C-I) において好ましい R_1 はアリール基、複素環基であり、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニル基、スルファミド基、オキシカルボニル基、シアノ基で置換されたアリール基であることがさらに好ましい。

一般式 (C-I) において R_2 と R_3 で環を形成しない場合、 R_2 は好ましくは置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基であり、特に好ましくは置換アリールオキシ置換のアルキル基であり、 R_3 は好ましくは水素原子である。

一般式 (C-II) において好ましい R_1 は置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基であり、

一般式 (Y)



一般式 (C-I) および (C-II) において、 R_1 、 R_2 および R_3 は置換もしくは無置換の脂肪族、芳香族または複素環基を表し、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基またはアシルアミノ基を表し、 R_5 は R_2 と共に含窒素の5員環もしくは6員環を形成する非金属原子群を表してもよい。 Y_1 、 Y_2 は水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング反応時に離脱しうる基を表す。 n は0又は1を表す。

一般式 (C-II) における R_2 としては脂肪族基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンタデシル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、フェニルチオメチル基、ドデシル

特に好ましくは置換アリールオキシ置換のアルキル基である。

一般式 (C-II) において好ましい R_3 は炭素数2～15のアルキル基および炭素数1以上の置換基を有するメチル基であり、置換基としてはアリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基が好ましい。

一般式 (C-II) において R_2 は炭素数2～15のアルキル基であることがさらに好ましく、炭素数2～4のアルキル基であることが特に好ましい。

一般式 (C-II) において好ましい R_4 は水素原子、ハロゲン原子であり、塩素原子およびフッ素原子が特に好ましい。一般式 (C-I) および (C-II) において好ましい Y_1 および Y_2 はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基である。

一般式 (M-I) において、 R_1 および R_2 はアリール基を表し、 R_3 は水素原子、脂肪族もしくは芳香族のアシル基、脂肪族もしくは芳香族のスルホ

ニル基を表し、 Y_2 は水素原子または離脱基を表す。 R_1 および R_2 のアリール基（好ましくはフェニル基）に許容される置換基は、置換基 R_1 に対して許容される置換基と同じであり、2つ以上の置換基があるときは同一でも異なってもよい。 R_3 は好ましくは水素原子、脂肪族のアシル基またはスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である。好ましい Y_3 はイオウ、酸素もしくは窒素原子のいずれかで離脱する型のものであり、例えば米国特許第4,351,897号や国際公開WO88/04795号に記載されているようなイオウ原子離脱型は特に好ましい。

一般式(M-II)において、 R_1 は水素原子または置換基を表す。 Y_1 は水素原子または離脱基を表し、特にハロゲン原子やアリールチオ基が好ましい。 Za 、 Zb および Zc はメチン、置換メチン、 $=N-$ 又は $-NH-$ を表し、 $Za-Zb$ 結合と $Zb-Zc$ 結合のうち一方は二重結合であり、他方は単結合である。 $Zb-Zc$ 結合が炭素-炭素二重結合の場合は、それが芳香環の一部である場合を含む。 R_1 または Y_1 のような6位にアルコキシ基やアリーロキシ基をもつピラゾロトリアゾールカブラーの使用が好ましい。

一般式(Y)において、 R_{11} はハロゲン原子、アルコキシ基、トリフルオロメチル基またはアリール基を表し、 R_{12} は水素原子、ハロゲン原子またはアルコキシ基を表す。 A は $-NHCOR_{13}$ 、 $-NHSO_2-R_{13}$ 、 $-SO_2NHR_{13}$ 、 $-COOR_{13}$ 、 $-SO_2N-R_{13}$ 、 R_{14} を表す。但し、 R_{13} と R_{14} はそれぞれアルキル基、アリール基またはアシル基を表す。 Y_3 は離脱基を表す。 R_{12} と R_{13} 、 R_{14} の置換基としては、 R_1 に対して許容された置換基と同じであり、離脱基 Y_3 は好ましくは酸素原子もしくは窒素原子のいずれかで離脱する型のものであり、窒素原子離脱型が特に好ましい。

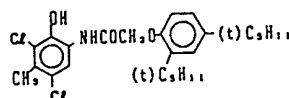
一般式(C-I)、(C-II)、(M-I)、(M-II)および(Y)で表わされるカブラーの具体例を以下に列挙する。

で2量体以上の多量体を形成する場合、また Za 、 Zb あるいは Zc が置換メチンであるときはその置換メチンで2量体以上の多量体を形成する場合を含む。

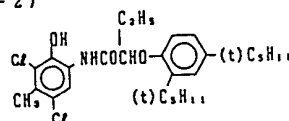
一般式(M-II)で表わされるピラゾロアゾール系カブラーの中でも発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ[1,2-b]ピラゾール類は好ましく、米国特許第4,540,654号に記載のピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾールは特に好ましい。

その他、特開昭61-65245号に記載されたような分枝アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結してピラゾロトリアゾールカブラー、特開昭61-65246号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドパラスト基をもつピラゾロアゾールカブラーや欧州特許(公開)第226,849号や同第294,785号に記載された

(C-1)



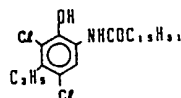
(C-2)



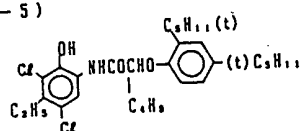
(C-3)



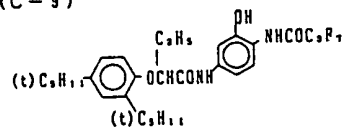
(C-4)



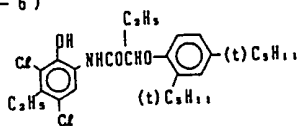
(C-5)



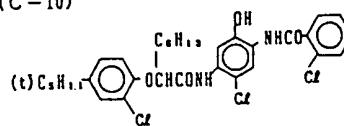
(C-9)



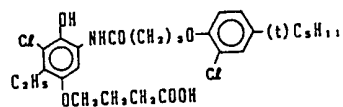
(C-6)



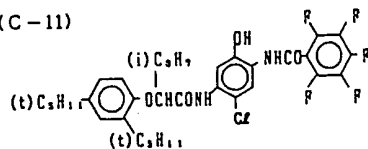
(C-10)



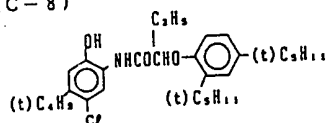
(C-7)



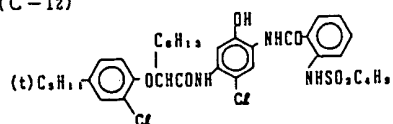
(C-11)



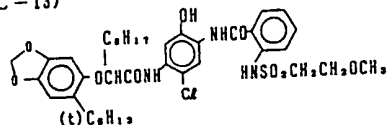
(C-8)



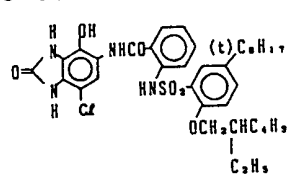
(C-12)



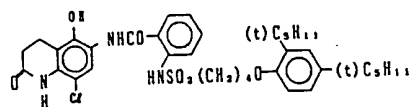
(C-13)



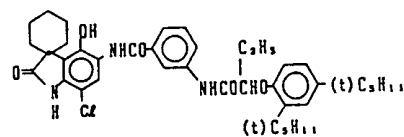
(C-17)



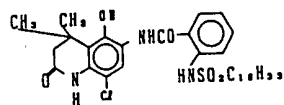
(C-14)



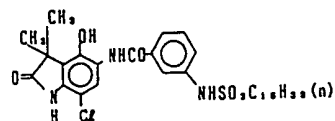
(C-18)



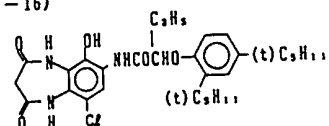
(C-15)



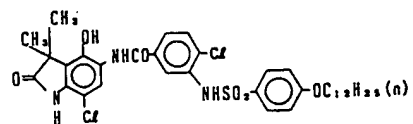
(C-19)



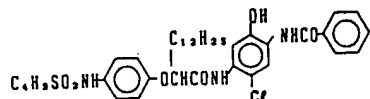
(C-16)



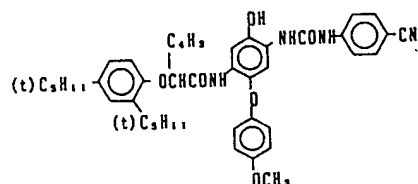
(C-20)



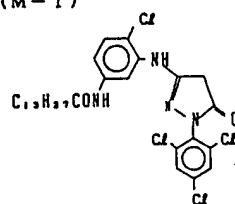
(C-21)



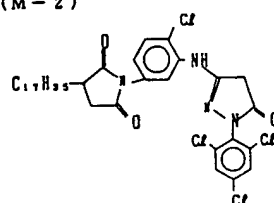
(C-22)



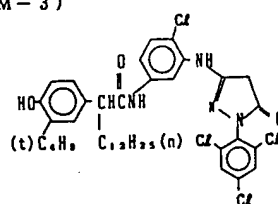
(M-1)



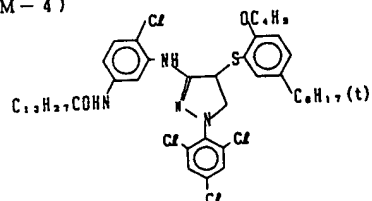
(M-2)



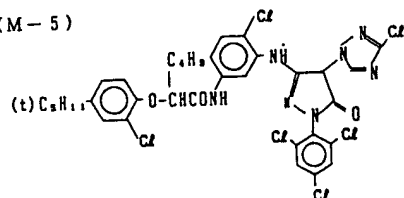
(M-3)



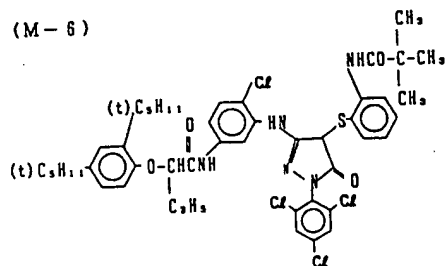
(M-4)



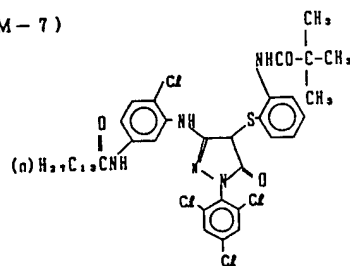
(M-5)



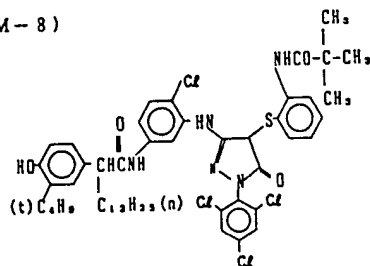
(M-6)

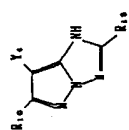


(M-7)



(M-8)



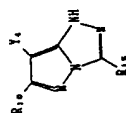


化合物	R ₁₀	R ₁₁	Y ₁
M-16	CH ₃ -		Cl
M-17	同上		同上
M-18			
M-19	CH2CH2O-	同上	同上

化合物	R ₁₀	R ₁₁	Y ₁
M-20			
M-21			Cl

化合物	R ₁₀	R ₁₁	Y ₁
M-9	CH ₃ -		Cl
M-10	同上		同上
M-11	(CH ₃) ₂ C-		

化合物	R ₁₀	R ₁₁	Y ₁
M-12			
M-13	CH ₃ -		Cl
M-14	同上		同上
M-15	同上		同上

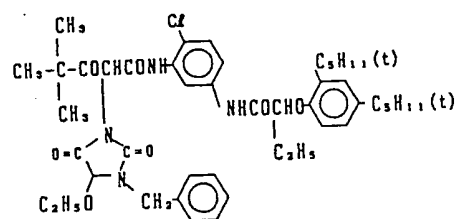


化合物	R ₁₀	R ₁₁	Y ₁
M-22	CH ₃ -	HO-C ₆ H ₄ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -OCH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	Cl
M-23	同上	(n)C ₆ H ₄ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	同上
M-24	CH ₃ -CH-CH ₃	CH ₃ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	同上
M-25	CH ₃ -CH-CH ₃	CH ₃ -CH-CH ₃	同上

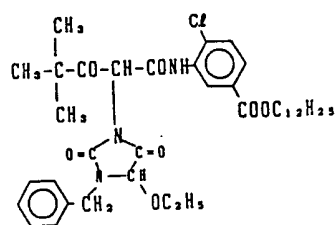
化合物	R ₁₀	R ₁₁	Y ₁
M-26	CH ₃ -	CH ₃ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	Cl
M-27	CH ₃ -	CH ₃ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	同上
M-28	CH ₃ -	CH ₃ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	同上

化合物	R ₁₀	R ₁₁	Y ₁
M-29	CH ₃ -	CH ₃ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	Cl
M-30	CH ₃ -	CH ₃ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	同上

(Y-1)



(Y-2)



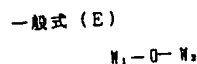
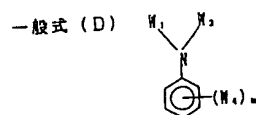
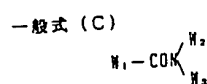
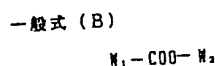
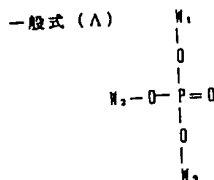
上記一般式 (C-1) ~ (Y) で表されるカブラーは、感光層を構成するハロゲン化銀乳剤層中に、通常ハロゲン化銀 1 モル当たり 0.1 ~ 1.0 モル、好ましくは 0.1 ~ 0.5 モル含有される。

本発明において、前記カブラーを感光層に添加するためには、公知の種々の技術を適用することができる。通常、オイルプロテクト法として公知の水中油滴分散法により添加することができ、溶媒に溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液に乳化分散させる。あるいは界面活性剤を含むカブラー溶液中に水あるいはゼラチン水溶液を加え、転相を伴って水中油滴分散物としてもよい。またアルカリ可溶性のカブラーは、いわゆるフィッシャー分散法によっても分散できる。カブラー分散物から、蒸留、ヌードル水洗あるいは限外濾過などの方法により、低沸点有機溶媒を除去した後、写真乳剤と混合してもよい。

このようなカブラーの分散媒としては誘電率 (25℃) 2 ~ 20、屈折率 (25℃) 1.5 ~ 1.7 の高沸点有機溶媒および/または水不溶性高分子化合物

物を使用するのが好ましい。

高沸点有機溶媒として、好ましくは次の一般式 (A) ~ (E) で表される高沸点有機溶媒が用いられる。



(式中、 W_1 、 W_2 及び W_3 はそれぞれ置換もしくは無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基を表わし、 W_4 は W_1 、 OW_1 または $S-W_1$ を表わし、 n は、1 ないし 5 の整数であり、 n が 2 以上の時は W_4 は互いに同じでも異なってもよく、一般式 (E) において、 W_1 と W_2 が縮合環を形成してもよい)。

本発明に用いる高沸点有機溶媒は、一般式 (A) ないし (E) 以外でも融点が 100℃ 以下、沸点が 140℃ 以上の水と非混和性の化合物で、カブラーの良溶媒であれば使用できる。高沸点有機溶媒の融点は好ましくは 80℃ 以下である。高沸点有機溶媒の沸点は、好ましくは 160℃ 以上であり、より好ましくは 170℃ 以上である。

これらの高沸点有機溶媒の詳細については、特開昭62-215272号公開明細書の第 137 頁右下欄 ~ 144 頁右上欄に記載されている。

また、これらのカブラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下または不存在下でローダブルラテックスポリマー (例えば米国特許第 4,203,716 号)

に含浸させて、または水不溶性且つ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させる事ができる。

好ましくは国際公開 WO 88/00723 号明細書の第 12 頁 ~ 30 頁に記載の単独重合体または共重合体が用いられ、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明の感光材料には、種々の褪色防止剤を用いることができる。即ち、シアン、マゼンタ及び/又はイエロー画像用の有機褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類、p-アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類およびこれら各

化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスサリチルアルドキシマト) ニッケル錯体および(ビス-N, N-ジアルキルジチオカルバト) ニッケル錯体に代表される金属錯体なども使用できる。

有機顔料防止剤の具体例は以下の特許の明細書に記載されている。

ハイドロキノンは米国特許第2,360,290号、同第2,418,613号、同第2,700,453号、同第2,701,197号、同第2,728,659号、同第2,732,300号、同第2,735,765号、同第3,982,944号、同第4,430,425号、英国特許第1,363,921号、米国特許第2,710,801号、同第2,816,028号などに、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシマラン類、スピロクロマン類は米国特許第3,432,300号、同第3,573,050号、同第3,574,627号、同第3,698,909号、同第3,764,337号、特開昭52-152225号などに、スピロインダン類は米国特許第4,360,589号に、p-アラルコキシフェノール類は米国特許

第2,735,765号、英国特許第2,066,975号、特開昭59-10539号、特公昭57-19765号などに、ヒンダードフェノール類は米国特許第3,700,455号、特開昭52-72224号、米国特許4,228,235号、特公昭52-6623号などに、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類はそれぞれ米国特許第3,457,079号、同第4,332,886号、特公昭56-21144号などに、ヒンダードアミン類は米国特許第3,336,135号、同第4,268,593号、英国特許第1,326,889号、同第1,354,313号、同第1,410,846号、特公昭51-1420号、特開昭58-114036号、同第59-53846号、同第59-78344号などに、金属錯体は米国特許第4,050,938号、同第4,241,155号、英国特許第2,027,731(A)号などにそれぞれ記載されている。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカプラーに対し通常5ないし100重量%をカプラーと共乳化して感光層に添加することにより、目的を達成することができる。シアソ色素像の熱および特に光による劣化を防止するためには、シアソ発色層およびそれに隣接する両

側の層に紫外線吸収剤を導入することがより効果的である。

紫外線吸収剤としては、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物(例えば米国特許第3,533,794号に記載のもの)、4-チアゾリドン化合物(例えば米国特許第3,314,794号、同第3,352,681号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物(例えば特開昭46-2784号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(例えば米国特許第3,705,805号、同第3,707,395号に記載のもの)、ブタジエン化合物(米国特許第4,045,229号に記載のもの)、あるいはベンゾオキシドール化合物(例えば米国特許第3,700,455号に記載のもの)を用いることができる。紫外線吸収性のカプラー(例えば α -ナフトール系のシアソ色素形成カプラー)や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

なかでも前記のアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物が好ましい。

また前述のカプラーと共に、特に下記のような化合物を使用することが好ましい。特にピラゾロアゾールカプラーとの併用が好ましい。

即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(F)および/または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化物と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(G)を同時または単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化物とカプラーの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

化合物(F)として好ましいものは、p-アニシジンとの二次反応速度定数 k_2 (80℃のトリオクチルホスフェート中)が $1.0 \text{ l/mol} \cdot \text{sec} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ の範囲で反応する化合物である。なお、二次反応速度定数は特開昭63-158545号に記載の方法で測定することができる。

k_2 がこの範囲より大きい場合、化合物自体が不安定となり、ゼラチンや水と反応して分解してしまうことがある。一方、 k_2 がこの範囲より小さければ残存する芳香族アミン系現像主薬と反応が遅く、結果として残存する芳香族アミン系現像主薬の副作用を防止することができないことがある。

このような化合物(F)のより好ましいものは下記一般式(F I)または(F II)で表すことができる。

一般式(F I)



一般式(F II)



式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。 n は1または0を表す。 A は芳香族アミン系現像薬と反応し、化学結合を形成する基を表わし、 X は芳香族アミン系現像薬と反応して離脱する基を表わす。 B は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、ま

たはスルホニル基を表し、 Y は芳香族アミン系現像主薬が一般式(F II)の化合物に対して付加するのを促進する基を表す。ここで R_1 と X 、 Y と R_2 または B とが互いに結合して環状構造となってもよい。

残存芳香族アミン系現像主薬と化学結合する方式のうち、代表的なものは置換反応と付加反応である。

一般式(F I)、(F II)で表される化合物の具体例については、特開昭63-158545号、同第62-283338号、欧州特許公開298321号、同277589号などの明細書に記載されているものが好ましい。

一方、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ無色の化合物を生成する化合物(G)のより好ましいものは下記一般式(G I)で表わすことができる。

一般式(G I)



式中、 R は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環

基を表わす。 Z は求核性の基または感光材料中で分解して求核性の基を放出する基を表わす。一般式(G I)で表わされる化合物は Z がPearsonの求核性 $^-\text{CH}_3\text{I}$ 値(R. G. Pearson, et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 319 (1968))が5以上の基か、もしくはそれから誘導される基が好ましい。

一般式(G I)で表わされる化合物の具体例については欧州公開特許第255722号、特開昭62-143048号、同62-229145号、特開昭63-136724号、同62-214681号、欧州特許公開298321号、同277589号などに記載されているものが好ましい。

また前記の化合物(G)と化合物(F)との組合せの詳細については欧州特許公開277589号に記載されている。

本発明に用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジェーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及び

アゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイド単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明に用いることができるゼラチン以外の親水性コロイドとしては例えば、ゼラチンの誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインなどの蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類などのセルロース誘導体；アルキル酸ソーダ、ポリデキストラン、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、アニオン性化合物およびカチオン性化合物などで変性したポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸およびその中和物、ポリメタクリル酸及びその中和物、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等のホモポリマーおよび各々のコポリマーからなる合成親水性高分子物質をあげることができる。初期膨潤率を増大させるために、アクリル酸系ポリマーとゼラチンと併用するのが好ましく、該ポリマーとしてはアクリル酸またはアクリルアミドを繰返し単位と

ル-ヘキサヒドロ-2-トリアジン、1,3-ビニルスルホン-2-プロパノールなど）、活性ハロゲン化合物（1-オキシ-3,5-ジクロロ-S-トリアジン塩など）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフエノキシクロル酸など）等を用いることができる。

好ましく用いられる硬膜剤はアルデヒド系化合物（例えばホルムアルデヒド、グリオキサール）、S-トリアジン系化合物（例えば1-オキシ-3,5-ジクロロ-S-トリアジンナトリウム塩）、ビニルスルホン系化合物等である。

用いる硬膜剤の量は、硬膜促進剤或いは硬膜抑制剤等の存在によつて影響を受けるが、好ましくは 1×10^{-6} モル/g・ゼラチン $\sim 1 \times 10^{-2}$ モル/g・ゼラチンの範囲で用いられる。より好ましくは、 5×10^{-5} モル/g・ゼラチン $\sim 5 \times 10^{-3}$ モル/g・ゼラチンで用いられる。

最も好ましいは、使用する全ゼラチン量が3.5~6.5 g/m² であり、硬膜剤として1-オキシ-3,5-ジクロロ-S-トリアジン塩によ

して含むホモポリマーやコポリマーが特に好ましい。

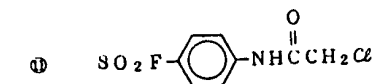
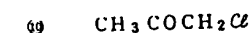
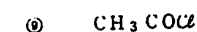
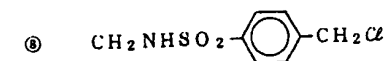
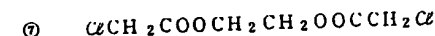
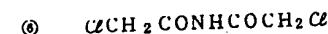
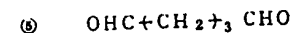
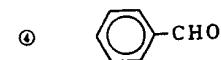
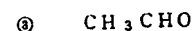
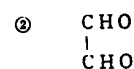
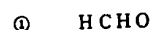
またゼラチンを含んだ親水性ポリマーは、初期膨潤率を増加させるために適切に架橋して使用することができる。

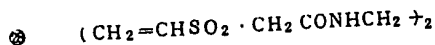
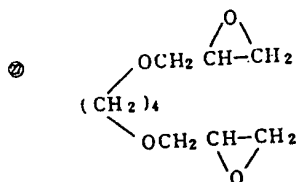
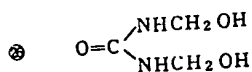
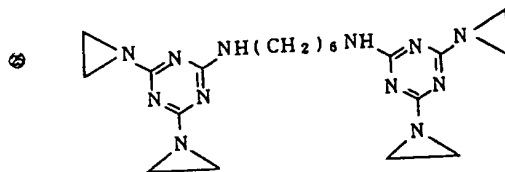
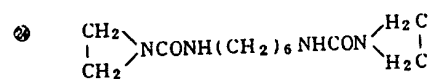
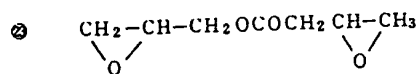
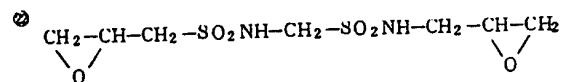
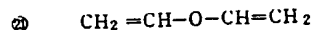
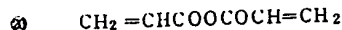
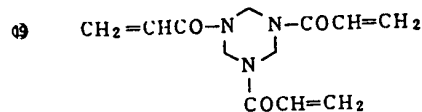
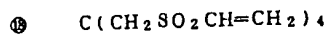
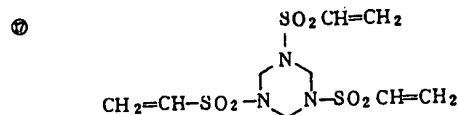
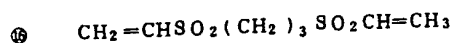
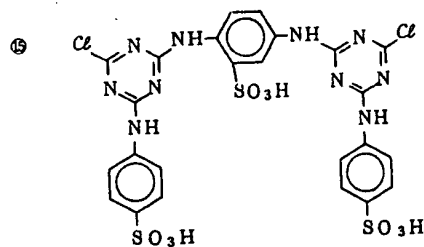
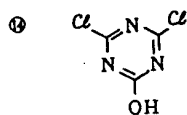
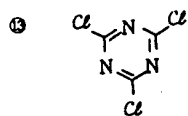
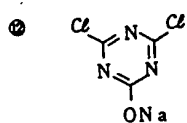
基材中に使用する全親水性コロイド（固形分）は2.0~8.0 g/m² が好ましく、さらに好ましくは3.5~6.5 g/m² である。親水性コロイド量が多いと現像、特に初期の現像が遅れるし、少ないと、露光時の膜物性などに影響を与えて好ましくない。このためには、従来知られている硬膜剤はいずれも、単独でも混合しても用いることができる。

即ち例えばクロム塩（クロム明ばん、酢酸クロムなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイ

リド、 $3 \times 10^{-5} \sim 6.9 \times 10^{-4}$ モル/g・ゼラチンの添加量で硬膜されている態様である。

代表的硬膜剤例





これらの硬膜剤を使用して親水性コロイドを硬膜する際に硬膜助剤を用いても良い。硬膜助剤の例としては、チオ尿素や尿素などの水素結合破壊剤やハイドロキノンなどのように水酸基をもった芳香族炭化水素などをあげることができる。

さらに、硬膜剤をポリマー化することで添加層

のみを硬膜させてもよい。

本発明に用いる支持体としては通常、写真感光材料に用いられているセルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルムや反射型支持体を使用できる。本発明の目的にとっては、反射支持体の使用がより好まし

本発明に使用する「反射支持体」とは、反射性を高めてハロゲン化銀乳剤層に形成された色素画像を鮮明にするものをいい、このような反射支持体には、支持体上に酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の光反射物質を分散含有する疎水性樹脂を被覆したものや光反射性物質を分散含有する疎水性樹脂を支持体として用いたものが含まれる。例えば、パライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン系合成紙、反射層を併設した、或は反射性物質を併用する透明支持体、例えばガラス板、ポリエチレンテレフタレート、三酢酸セルロースあるいは硝酸セルロースなどのポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニル樹脂等がある。

その他の反射型支持体として、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体を用いることができる。金属表面は可視波長域における分光反射率が0.5以上のものがよく、また金属表面を粗面化または金属粉体を用いて拡散反射性

にするのがよい。該金属としてはアルミニウム、銅、銀、マグネシウムまたはその合金などを用い、表面は圧延、蒸着、或いはメッキなどで得た金属板、金属箔、または金属薄層の表面であってよい。なかでも、他の基質に金属を蒸着して得るのがよい。金属表面の上には、耐水性樹脂とくに熱可塑性樹脂層を設けるのが好ましい。本発明の支持体の金属表面をもつ側の反対側には帯電防止層を設けるのがよい。このような支持体の詳細については、例えば、特開昭61-210346号、同63-24247号、同63-24251号や同63-24255号などに記載されている。

これらの支持体は使用目的によって適宜選択できる。

光反射性物質としては、界面活性剤の存在下に白色顔料を充分に混練するのがよく、また顔料粒子の表面を2~4価のアルコールで処理したものをを用いるのが好ましい。

白色顔料微粒子の規定された単位面積当りの占有面積比率(%)は、最も代表的には観察された

面積を、相接する6||×6||の単位面積に区分し、その単位面積に投影される微粒子の占有面積比率(%)(R_i)を測定して求めることができる。占有面積比率(%)の変動係数は、 R_i の平均値(\bar{R})に対する R_i の標準偏差 s の比 s/\bar{R} によって求めることができる。対象とする単位面積の個数(n)は6以上が好ましい。従って変動係数 s/\bar{R} は

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} / \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}$$

によって求めることができる。

本発明において、顔料の微粒子の占有面積比率(%)の変動係数は0.15以下とくに0.12以下が好ましい。0.08以下の場合には、実質上粒子の分散性は「均一である」ということができる。

本発明のカラー写真感光材料は、カラー現像、漂白定着、水洗処理(または安定化処理)が施されるのが好ましい。漂白と定着は前記のような一浴でなくて別個に行ってもよい。

本発明に使用されるカラー現像液中には、公知の芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。好ましい例はp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

- D-1 N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
D-2 2-アミノ-5-ジエチルアミノトリエ
ン
D-3 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラ
ウリルアミノ)トルエン
D-4 4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキ
シエチル)アミノ]アニリン
D-5 2-メチル-4-[N-エチル-N-
(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニ
リン

- D-6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-
N-[β-(メタンスルホンアミド)エ
チル]-アニリン
- D-7 N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノ
フェニルエチル)メタンスルホンアミド
- D-8 N,N-ジメチル-p-フェニレンジア
ミン
- D-9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-
N-メトキシエチルアニリン
- D-10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-
N-β-エトキシエチルアニリン
- D-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-
N-β-ブトキシエチルアニリン

上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-[β-(メタンスルホンアミド)エチル]-アニリン(例示化合物D-6)である。

また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体と硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩であってもよい。該芳香族第一

級アミン現像主薬の使用量は現像液1ℓ当たり好ましくは約0.1g〜約20g、より好ましくは約0.5g〜約10gの濃度である。

本発明の実施にあたっては、実質的にベンジルアルコールを含有しない現像液を使用することが好ましい。ここで実質的に含有しないとは、好ましくは2ml/ℓ以下、更に好ましくは0.5ml/ℓ以下のベンジルアルコール濃度であり、最も好ましくは、ベンジルアルコールを全く含有しないことである。

本発明に用いられる現像液は、亜硫酸イオンを実質的に含有しないことがより好ましい。亜硫酸イオンは、現像主薬の保恒剤としての機能と同時に、ハロゲン化銀溶解作用及び現像主薬酸化体と反応し、色素形成効率を低下させる作用を有する。このような作用が、連続処理に伴う写真特性の変動の増大の原因の1つと推定される。ここで実質的に含有しないとは、好ましくは 3.0×10^{-3} モル/ℓ以下の亜硫酸イオン濃度であり、最も好ましくは亜硫酸イオンを全く含有しないことである。

但し、本発明においては、使用液に調液する前に現像主薬が濃縮されている処理剤キットの酸化防止に用いられるごく少量の亜硫酸イオンは除外される。

本発明に用いられる現像液は亜硫酸イオンを実質的に含有しないことが好ましいが、さらにヒドロキシルアミンを実質的に含有しないことがより好ましい。これは、ヒドロキシルアミンが現像液の保恒剤としての機能と同時に自身が現像活性を持ち、ヒドロキシルアミンの濃度の変動が写真特性に大きく影響すると考えられるためである。ここでいうヒドロキシルアミンを実質的に含有しないとは、好ましくは 5.0×10^{-3} モル/ℓ以下のヒドロキシルアミン濃度であり、最も好ましくは、ヒドロキシルアミンを全く含有しないことである。

本発明に用いられる現像液は、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンに替えて有機保恒剤を含有することがより好ましい。

ここで有機保恒剤とは、カラー写真感光材料の処理液へ添加することで、芳香族第一級アミンカ

ラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指す。即ち、カラー現像主薬の空気などによる酸化を防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でも、ヒドロキシルアミン誘導体(ヒドロキシルアミンを除く。以下同様)、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェノール類、α-ヒドロキシケトン類、α-アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21847号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などに開示されている。

その他保恒剤として、特開昭57-44148号及び同57-53749号に記載の各種金属類、特開昭59-1805

88号記載のサリチル酸類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号等記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミン類、ジエチルヒドロキシルアミンのようなジアルキルヒドロキシルアミン、ヒドラジン誘導体あるいは芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

前記の有機保恒剤のなかでもヒドロキシルアミン誘導体やヒドラジン誘導体（ヒドラジン類やヒドラジド類）が特に好ましく、その詳細については、特開昭62-255270号、同63-9713号、同63-9714号、同63-11300号などに記載されている。

また前記のヒドロキシルアミン誘導体またはヒドラジン誘導体とアミン類を併用して使用することが、カラー現像液の安定性の向上、しいては連続処理時の安定性向上の点でより好ましい。

前記のアミン類としては、特開昭63-239447号に記載されたような環状アミン類や特開昭63-12

8340号に記載されたようなアミン類やその他特開昭63-9713号や同63-11300号に記載されたようなアミン類が挙げられる。

本発明においてカラー現像液中に塩素イオンを $3.5 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル/l含有することが好ましい。特に好ましくは、 $4 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル/lである。塩素イオン濃度が $1.5 \times 10^{-1} \sim 10^{-1}$ モル/lより多いと、現像を遅らせるという欠点を有し、迅速で最大濃度が高いという本発明の目的を達成する上で好ましくない。また、 3.5×10^{-3} モル/l未満では、カブリを防止する上で好ましくない。

本発明において、カラー現像液中に臭素イオンを 3.0×10^{-3} モル/l $\sim 1.0 \times 10^{-2}$ モル/l含有することが好ましい。より好ましくは、 $5.0 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/lである。臭素イオン濃度が 1×10^{-2} モル/lより多い場合、現像を遅らせ、最大濃度及び感度が低下し、 3.0×10^{-3} モル/l未満である場合、カブリを十分に防止することができない。

ここで塩素イオン及び臭素イオンは現像液中に直接添加されてもよく、現像処理中に感光材料から現像液に溶出してもよい。

カラー現像液に直接添加される場合、塩素イオン供給物質として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化カルシウム、塩化カドミウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム、塩化カリウムである。

また、現像液中に添加されている蛍光増白剤から供給されてもよい。

臭素イオンの供給物質として、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化マンガン、臭化ニッケル、臭化カドミウム、臭化セリウム、臭化タリウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム、臭化ナトリウムである。

現像処理中に感光材料から溶出する場合、塩素イオンや臭素イオンは共に乳剤から供給されても

よく、乳剤以外から供給されても良い。

本発明に使用されるカラー現像液は、好ましくはpH9 \sim 12、より好ましくは9 \sim 11.0であり、そのカラー現像液には、その他に既知の現像液成分の化合物を含ませることができる。

上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N、N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性、pH9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが特に好ましい。

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、 α -ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、 α -ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

該緩衝剤のカラー現像液への添加量は、0.1モル/l以上であることが好ましく、特に0.1モル/l～0.4モル/lであることが特に好ましい。

その他、カラー現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいはカラー現像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用

いることができる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシロヘキサジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸等が挙げられる。

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

これらのキレート剤の添加量はカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば1 l当たり0.1g～10g程度である。

カラー現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加できる。

現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-

-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号に表わされるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2,494,903号、同3,128,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号及び同3,582,346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等に表わされるポリアルキレンオキシド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

本発明においては、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、炭化カリウムの

如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

本発明に適用されうるカラー現像液には、蛍光増白剤を含有するのが好ましい。蛍光増白剤としては、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジスルホスチルベン系化合物が好ましい。添加量は0～5g/l好ましくは0.1g～4/lである。

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリースルホン酸、脂肪酸カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。

本発明に適用されうるカラー現像液の処理温度

は20～50℃好ましくは30～40℃である。処理時間は20秒～5分好ましくは30秒～2分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1㎡当たり20～600mlが適当であり、好ましくは50～300mlである。更に好ましくは60ml～200ml、最も好ましくは60ml～150mlである。

次に本発明に適用されうる脱銀工程について説明する。脱銀工程は、一般には、漂白工程一定着工程、定着工程—漂白定着工程、漂白工程—漂白定着工程、漂白定着工程等いかなる工程を用いても良い。

以下に本発明に適用されうる漂白液、漂白定着液及び定着液を説明する。

漂白液又は漂白定着液において用いられる漂白剤としては、いかなる漂白剤も用いることができるが、特に鉄(Ⅲ)の有機錯塩(例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノポリカルボン酸類、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸および有機ホスホン酸などの錯塩)もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ

も良いし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、磷酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸などのキレート剤を用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。鉄錯体のなかでもアミノポリカルボン酸鉄錯体が好ましく、その添加量は0.01～1.0モル/l、好ましくは0.05～0.50モル/lである。

漂白液、漂白定着液及び/またはこれらの前溶には、漂白促進剤として種々の化合物を用いることができる。例えば、米国特許第3,893,858号明細書、ドイツ特許第1,290,812号明細書、特開昭53-95630号公報、リサーチディスクロージャー第17129号(1978年7月号)に記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物や、特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許3,706,561号等に記載のチオ尿素系化合物、あるいは尿素、臭素イオン等のハロゲン化

酸などの有機酸；過硫酸塩；過酸化水素などが好ましい。

これらのうち、鉄(Ⅲ)の有機錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(Ⅲ)の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、もしくは有機ホスホン酸またはそれらの塩を列挙すると、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などを挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでも良い。これらの化合物の中で、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸の鉄(Ⅲ)錯塩が漂白力が高いことから好ましい。これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用して

が漂白力に優れる点で好ましい。

その他、本発明に適用されうる漂白液又は漂白定着液には、臭化物(例えば、臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化アンモニウム)または塩化物(例えば、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム)または炭化物(例えば、炭化アンモニウム)等の再ハロゲン化剤を含むことができる。必要に応じて、シリカ、メタ硫酸ナトリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、亜磷酸、磷酸、磷酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸などのpH緩衝能を有する1種類以上の無機酸、有機酸およびこれらのアルカリ金属またはアンモニウム塩または、硝酸アンモニウム、グアニジンなどの腐蝕防止剤などを添加することができる。

漂白定着液又は定着液に使用される定着剤は、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩；チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩；エチレンビスチオグリコール酸、

3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開昭55-155354号に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。1ℓあたりの定着剤の量は、0.3〜2モルが好ましく、更に好ましくは0.5〜1.0モルの範囲である。漂白定着液又は定着液のpH領域は、3〜10が好ましく、更に5〜9が特に好ましい。

又、漂白定着液には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。

漂白定着液や定着液は、保恒剤として亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など）、重亜硫酸塩（例え

ば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など）、メタ重亜硫酸塩（例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など）等の亜硫酸イオン放出化合物を含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンに換算して約0.02〜0.05モル/ℓ含有させることが好ましく、更に好ましくは0.04〜0.40モル/ℓである。

保恒剤としては、亜硫酸塩の添加が一般的であるが、その他、アスコルビン酸や、カルボニル重亜硫酸付加物、あるいは、カルボニル化合物等を添加しても良い。

更には緩衝剤、蛍光増白剤、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等を必要に応じて添加しても良い。

定着又は漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び／又は安定化処理をするのが一般的である。

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定

し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ（Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers）第64巻、p.248〜253（1955年5月号）に記載の方法で、もとめることができる。通常多段向流方式における段数は2〜6が好ましく、特に2〜4が好ましい。

多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少でき、例えば感光材料1㎡当たり0.5ℓ〜1ℓ以下が可能であり、本発明の効果が顕著であるが、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。この様な問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を、極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載イソチアゾン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号に記載の塩素化イソシアヌール酸

ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号に記載のベンゾトリアゾール、銅イオンその他堀口博著「防菌防霉の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」（1986年）、に記載の殺菌剤を用いることもできる。

更に、水洗水には、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることができる。

以上の水洗工程に続くか、又は水洗工程を経ずに直接安定液で処理することも出来る。安定液には、画像安定化機能を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色素安定化に適した緩衝剤や、アンモニウム化合物があげられる。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防菌性を付与するため、前記した各種殺菌剤や防霉剤を用いることができる。

更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加え

ることもできる。本発明の感光材料の処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号等に記載の公知の方法を、すべて用いることができる。

その他、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用いることも好ましい態様である。

脱銀処理用いられる水洗液または安定化液としていわゆるリンス液も同様に用いられる。

水洗工程又は安定化工程の好ましいpHは4~10であり、更に好ましくは5~8である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には15~45℃好ましくは20~40℃である。時間は任意に設定できるが短い方が処理時間の低減の見地から望ましい。好ましくは15秒~1分45秒更に好ましくは30秒~1分30秒である。補充量は、少ない方がランニングコスト、排出量減、取扱性等の観点で好ましい。

本発明は、カラー画像形成のための、現像時間が実質的に20秒以内であるが、各液からその次の液への渡り部分(空中移動)の時間は短い方が望ましい。現像液から、漂白定着液および漂白定着液から水洗液への渡り部分の時間は各液中での時間の1/3以下であることが好ましく、さらに好ましくは1/5以下である。

又、各液から次の液へ持ちこまれる液量は、少ない方が、処理液の安定性向上につながり、50cc/m²以下が好ましい。より好ましくは30cc/m²以下である。

本発明に適用される現像の開始から乾燥工程の終了までのトータルの処理時間は1分40秒以内が好ましく、更に好ましくは1分30秒以内であり、最も好ましくは1分以内である。

(実施例)

以下、本発明を実施例によつて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例-1)

以下のようなハロゲン化銀乳剤(A)~(C)

具体的な好ましい補充量は、感光材料、単位面積あたり前浴からの持込み量の0.5~50倍、好ましくは3倍~40倍である。または感光材料1㎡当たり1ℓ以下、好ましくは500ml以下である。また補充は連続的に行っても間欠的に行ってもよい。

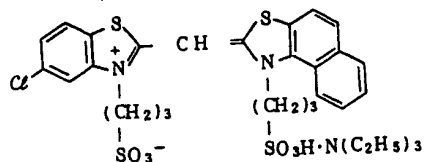
水洗及び/又は安定化工程に用いた液は、更に、前工程に用いることもできる。この例として多段向流方式によって削減して水洗水のオーバーフローを、その前浴の漂白定着浴に流入させ、漂白定着浴には濃縮液を補充して、廃液量を減らすことがあげられる。

を調製した。ハロゲン化銀乳剤(A)~(C)の形状、平均粒子サイズ、ハロゲン組成および変動係数は以下に示した通りである。ここで、ハロゲン組成の残部は臭化銀であり、各粒子に局在して含有されている。

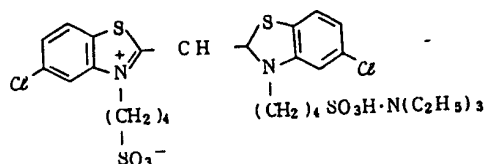
乳剤	形状	平均粒子 サイズ (μm)	ハロゲン 組成 (%)	変動係数
(A)	立方体	0.90	99.4	0.08
(B)	立方体	0.42	98.8	0.07
(C)	立方体	0.37	98.3	0.08

青感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤(A)は青感性増感色素の組み合わせ(Sens-1)を用い、緑感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤(B)は緑感性増感色素の組み合わせ(Sens-2)を用い、赤感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀(C)は赤感性増感色素(Sens-3)と下記の化合物を用いた。

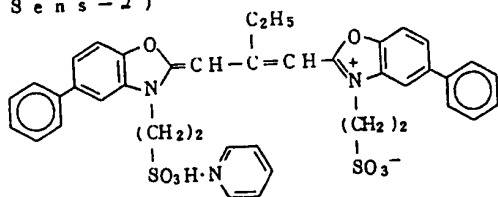
(Sens-1)

(ハロゲン化銀 / モル当たり 1.6×10^{-4} モル)

および

(ハロゲン化銀 / モル当たり 1.7×10^{-4} モル)

(Sens-2)

(ハロゲン化銀 / モル当たり 4.0×10^{-4} モル)

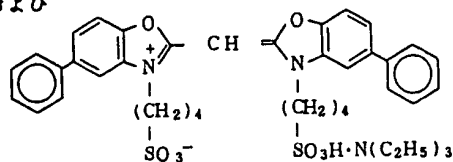
ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上にて以下に示す層構成の多層カラー印画紙を作製した(試料101)。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

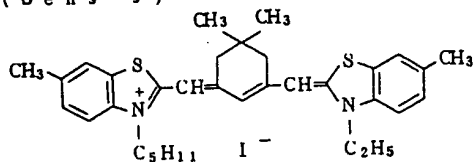
イエローカプラー(ExY)19.1g及び色像安定剤(Cpd-7)0.28gに酢酸エチル27.2ccおよび溶媒(Solv-1)8.2gを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8ccを含む10%セラチン水溶液185ccに乳化分散させた。一方塩化銀乳剤(A)(立方体、平均粒子サイズ0.90μm、粒子サイズ分布の変動係数は0.08、臭化銀0.6モル当りを粒子表面に局在含有)に前記の青感性増感色素を銀1モル当たり 1.6×10^{-4} モル加えた後に硫黄増感を施したものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。

第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。セラチン硬化剤としては、

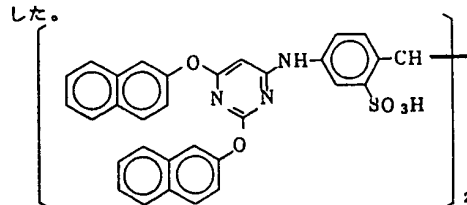
および

(ハロゲン化銀 / モル当たり 7.8×10^{-5} モル)

(Sens-3)

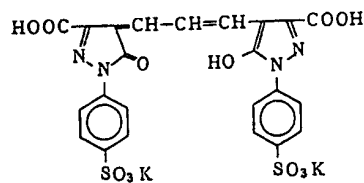
(ハロゲン化銀 / モル当たり 7.8×10^{-5} モル)

赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当たり 6.9×10^{-4} モル添加した。

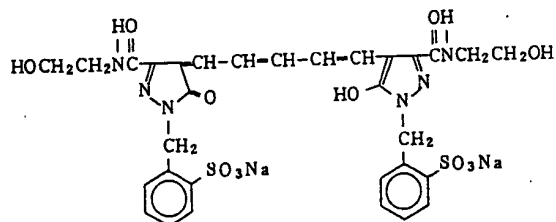


1-オキシ-3,5-ジクロロ-5-トリアジンナトリウム塩を $0.70g/m^2$ になるように添加した。

またイラジエーション防止染料として、下記の染料を用いた。



および



以下に各層の組成を示す。

数字は塗布量(g/m^2)を、ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

(層構成)

支持体

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体

(第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂))

と青味染料(群青)を含む)

第一層(青感層)

ハロゲン化銀乳剤(A) 0.27

ゼラチン 1.17

イエローカプラー(Ex Y) 0.68

色像安定剤(Cpd-1) 0.01

溶媒(Solv-1) 0.28

第二層(混色防止層)

ゼラチン 0.63

混色防止剤(Cpd-2) 0.11

溶媒(Solv-2) 0.28

溶媒(Solv-1) 0.27

第三層(緑感層)

ハロゲン化銀乳剤(B) 0.12

ゼラチン 1.25

マゼンタカプラー(Ex M-1) 0.26

溶媒(Solv-5) 0.043

第六層(紫外線吸収層)

ゼラチン 0.24

紫外線吸収剤(UV-1) 0.16

溶媒(Solv-4) 0.08

第七層(保護層)

ゼラチン 1.22

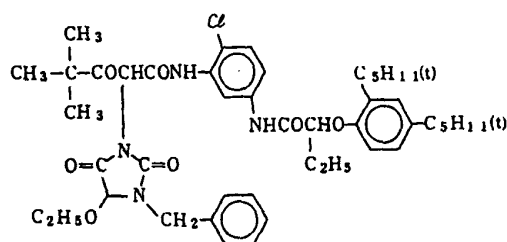
ポリビニルアルコールのアク 0.05

リル変性共重合体

(変性度17%)

流動パラフィン 0.02

(Ex Y) イエローカプラー



色像安定剤(Cpd-3) 0.079

色像安定剤(Cpd-4) 0.062

色像安定剤(Cpd-5) 0.025

色像安定剤(Cpd-6) 0.0034

溶媒(Solv-2) 0.20

溶媒(Solv-3) 0.32

第四層(紫外線吸収層)

ゼラチン 0.71

紫外線吸収剤(UV-1) 0.47

混色防止剤(Cpd-2) 0.05

溶媒(Solv-4) 0.24

第五層(赤感層)

ハロゲン化銀乳剤(C) 0.20

ゼラチン 0.89

シアンカプラー(Ex C-1) 0.20

シアンカプラー(Ex C-2) 0.086

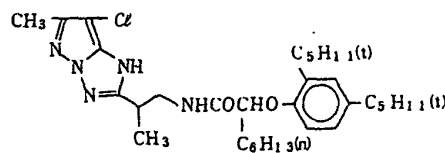
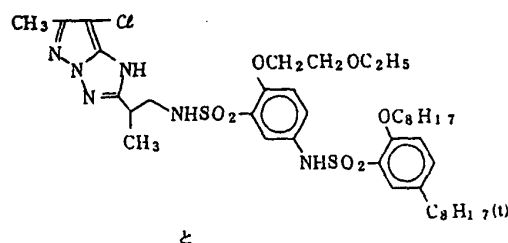
シアンカプラー(Ex C-3) 0.031

色像安定剤(Cpd-1) 0.31

色像安定剤(Cpd-7) 0.04

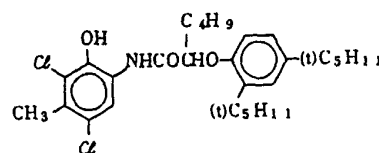
色像安定剤(Cpd-8) 0.19

(Ex M-1) マゼンタカプラー

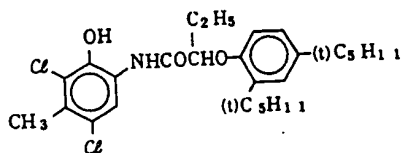


との1:1混合物(モル比)

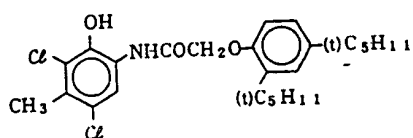
(Ex C-1) シアンカプラー



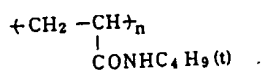
(Ex C-2) シアンカプラー



(Ex C-3) シアンカプラー

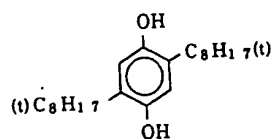


(Cpd-1) 色像安定剤

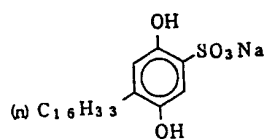


平均分子量; 60,000

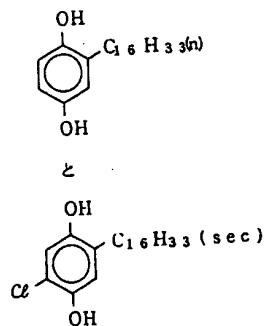
(Cpd-2) 混色防止剤



(Cpd-6) 色像安定剤

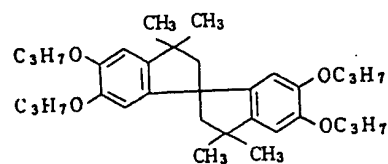


(Cpd-7) 色像安定剤

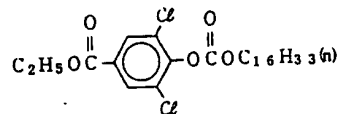


との1:1混合物(モル比)

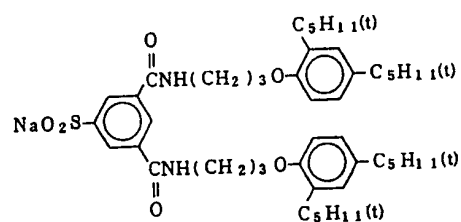
(Cpd-3) 色像安定剤



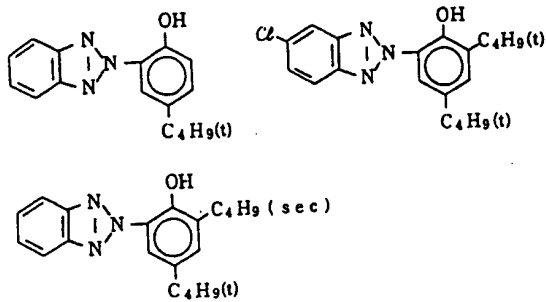
(Cpd-4) 色像安定剤



(Cpd-5) 色像安定剤

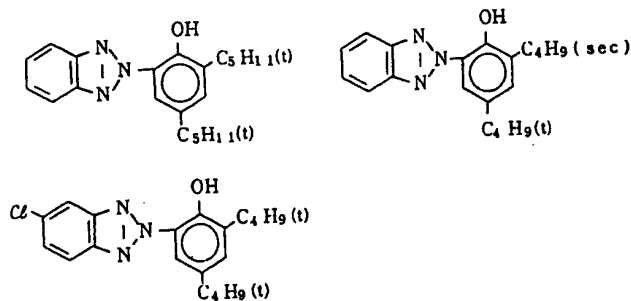


(Cpd-8) 色像安定剤



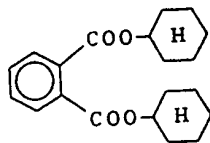
の4:2:5混合物(重量比)

(UV-1) 紫外線吸収剤



の1:2:10:3混合物(重量比)

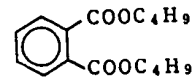
(Solv-5) 溶媒



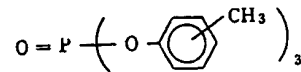
まず、試料10に感光計(富士写真フィルム株式会社製、FWH型、光源の色温度3200°K)を使用し、センチメートル用3色分解フィルターの階調露光を与えた。この時の露光は0.1秒の露光時間で250CMSの露光量になるように行つた。

露光の終了した試料は、ペーパー処理機を用いて、次の処理工程でカラー現像のタンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を実施した。

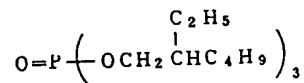
(Solv-1) 溶媒



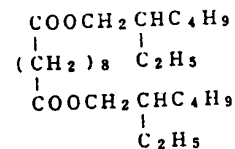
(Solv-2) 溶媒



(Solv-3) 溶媒



(Solv-4) 溶媒



処理工程	温度	時間	補充液*	タンク容量
カラー現像	45°C	(n×15)秒	161ml	17ℓ
漂白定着	40~45°C	(n×15)秒	215ml	17ℓ
リンス	40~45°C	(n×15)秒	350ml	10ℓ

n = 1.3

乾燥 70~80°C 60秒

*補充量は感光材料/m²あたり

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	800ml	800ml
エチレンジアミン-N		
N, N, N-テトラ		
メチレンホスホン酸	1.5g	2.0g
臭化カリウム	0.015g	—
トリエタノールアミン	8.0g	12.0g
塩化ナトリウム	1.4g	—
炭酸カリウム	25g	25g
N-エチル-N-(β		
—メタンスルホンア		
ミドエチル)—3—		

メチル-4-アミノ		
アニリン硫酸塩	5.0g	7.0g
N,N-ビス(カルボキシメチル)ヒドラジン		
ジン	5.5g	7.0g
蛍光増白剤(WHITEX 4B, 住友化学製)	1.0g	2.0g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25°C)	10.05	10.45
漂白定着液(タンク液と補充液は同じ)		
水		400ml
チオ硫酸アンモニウム(70%)		100ml
亜硫酸ナトリウム		17g
エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)		
アンモニウム		55g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム		
リウム		5g
臭化アンモニウム		40g
水を加えて		1000ml
pH(25°C)		6.0

リンス液(タンク液と補充液は同じ)

イオン交換水(カルシウム、マグネシウムは各々3ppm以下)

発色現像処理を行つたのち、イエロー、マゼンタおよびシアン発色の濃度を、濃度計にて測定し、所謂特性曲線を得た。この結果から被り濃度、最大発色濃度及び、15秒処理と45秒処理で濃度1.0を与えるのに必要な露光量(対数をとつた値)の差を感度差として算出した。露光量の差は15秒現像での現像進行の速さを表わすものであり、迅速化感材にとって重要な特性値である。

得られた結果を実施例-2の結果とともに、実施例-2の中で示す。

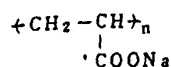
(実施例-2)

実施例1の試料101に対して以下の内容だけを変更した試料201~205と比較例20Aを作成した。

試料No	基本層	変更内容	
		変更内容	g/m ²
20A (比較例)	101	第2層 セラチン	1.25
		第4層	1.42
		第6層	0.48
201	101	第6層 Poly-1	0.24
		第7層 Poly-1	0.40
202	101	第6層 Poly-2	0.24
		第7層 Poly-2	0.40
203	101	第1層 Poly-2	0.50
		2	0.50
		3	0.50
		4	0.50
		5	0.50
		6	0.24
		7	0.40
204	203	1~7層 Hard-1	0.1578/m ²
205	203	第1層 203の第5層	層配置の変更
		第5層 203の第1層	

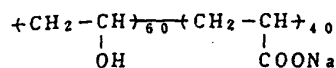
(硬膜剤の種類と量の変更)

Poly-1



平均分子量 10,000

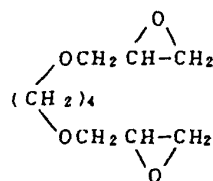
Poly-2



50%水溶液で28°C B型粘度計6r.p.m.

約1,000cP

Hard-1



第1表

試料No	初期膨潤率%
101	34
201	35
202	33
203	41
204	43
205	34
20A	21

又、試料201~205および20Aを実施例
-1と同じ露光、および発色現像処理を行った結
果を、試料101の結果と合わせて第2表に示す。

得られた試料201~205と101および
20Aを、本発明の明細書中に記載した方法に従
って初期膨潤率を求めた結果を第1表に示す。

第2表

試料No	101	201	202	203	204	205	20A
	現像時間 (15秒)	現像時間 (15秒)	現像時間 (15秒)	現像時間 (15秒)	現像時間 (15秒)	現像時間 (15秒)	現像時間 (15秒)
現像時間 (15秒)	B 0.08	B 0.08	B 0.08	B 0.09	B 0.08	B 0.09	B 0.08
	G 0.08	G 0.08	G 0.10	G 0.09	G 0.08	G 0.08	G 0.08
	R 0.10	R 0.09	R 0.09	R 0.09	R 0.10	R 0.09	R 0.09
最大発色 濃度	B 2.15	B 2.16	B 2.15	B 2.26	B 2.22	B 2.34	B 1.52
	G 2.54	G 2.56	G 2.57	G 2.51	G 2.53	G 2.54	G 2.22
	R 2.56	R 2.52	R 2.54	R 2.54	R 2.55	R 2.47	R 2.47
現像時間 (15秒)	B 0.09	B 0.09	B 0.08	B 0.09	B 0.09	B 0.09	B 0.09
	G 0.09	G 0.10	G 0.09	G 0.09	G 0.09	G 0.09	G 0.08
	R 0.10	R 0.10	R 0.10	R 0.10	R 0.09	R 0.10	R 0.10
最大発色 濃度	B 2.34	B 2.34	B 2.37	B 2.37	B 2.36	B 2.37	B 2.34
	G 2.58	G 2.59	G 2.58	G 2.60	G 2.57	G 2.59	G 2.52
	R 2.57	R 2.57	R 2.58	R 2.58	R 2.58	R 2.54	R 2.52
(15秒-15秒) B	0.21	0.20	0.19	0.17	0.17	0.12	0.23
	G 0.11	G 0.09	G 0.09	G 0.08	G 0.07	G 0.11	G 0.30
	R 0.08	R 0.06	R 0.05	R 0.07	R 0.03	R 0.11	R 0.07
現像時間 (15秒)	B 0.10	B 0.10	B 0.10	B 0.10	B 0.08	B 0.10	B 0.21
	G 0.10	G 0.10	G 0.11	G 0.10	G 0.10	G 0.10	G 0.14
	R 0.11	R 0.12	R 0.11	R 0.11	R 0.10	R 0.11	R 0.14
最大発色 濃度	B 2.09	B 2.06	B 2.08	B 2.29	B 2.23	B 2.21	B 1.31
	G 2.51	G 2.48	G 2.49	G 2.43	G 2.46	G 2.44	G 2.02
	R 2.50	R 2.47	R 2.47	R 2.50	R 2.48	R 2.38	R 2.32
現像時間 (15秒)	B 0.10	B 0.11	B 0.11	B 0.10	B 0.10	B 0.10	B 0.24
	G 0.10	G 0.11	G 0.11	G 0.10	G 0.10	G 0.10	G 0.16
	R 0.12	R 0.11	R 0.12	R 0.11	R 0.11	R 0.11	R 0.17
最大発色 濃度	B 2.30	B 2.31	B 2.23	B 2.30	B 2.30	B 2.33	B 2.23
	G 2.54	G 2.51	G 2.51	G 2.52	G 2.50	G 2.52	G 2.46
	R 2.53	R 2.52	R 2.51	R 2.50	R 2.51	R 2.50	R 2.42
(15秒-15秒) B	0.23	0.21	0.23	0.20	0.18	0.14	0.42
	G 0.14	G 0.12	G 0.12	G 0.11	G 0.10	G 0.14	G 0.38
	R 0.09	R 0.08	R 0.08	R 0.11	R 0.07	R 0.12	R 0.10

第2表の結果から明らかなように、比較例20Aに比べて試料101および201~205は最高濃度が高く、且つ最低濃度も十分低く、本発明の目的を果していると言える。又、本発明のサンプルは4.5秒現像と1.5秒現像との感度差も小さく、処理の安定性も向上したことが理解できる。

(実施例-3)

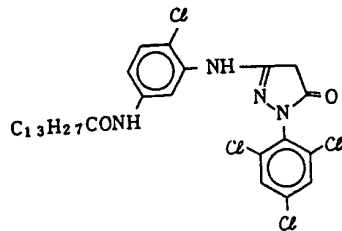
実施例-1の試料101に対して以下の内容だけ変更した試料301と302を作成した。

試料No	層	変更内容	
301	第1層	乳剤；純塩化銀（粒子サイズ0.9 μ m、立方体、変動係数0.10）	セラチン塗布量の 変更なし
	第3層	乳剤；純塩化銀（粒子サイズ0.42 μ m、立方体、変動係数0.07）	
	第5層	乳剤；純塩化銀（粒子サイズ0.37 μ m、立方体、変動係数0.08）	
302	第3層	ハロゲン化銀乳剤（B）	0.30
		セラチン	1.04
		マゼンタカップラー（ExM-2）	0.26
		色像安定剤（Cpd-3）	0.10
		色像安定剤（Cpd-9）	0.03
		色像安定剤（Cpd-10）	0.01
		色像安定剤（Cpd-11）	0.08
		溶媒（Solv-2）	0.20
		溶媒（Solv-3）	0.16

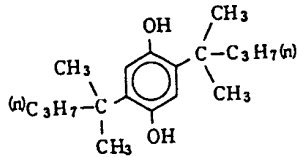
試料301と302の初期膨潤率は、実施例-1の試料101と同等であつた。

試料301と302を、実施例-1と同じ露光および発色現像処理を行つた結果を第3表に示す。

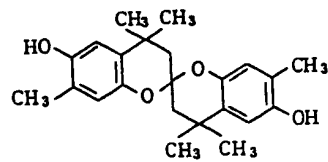
(ExM-2) マゼンタカプラー



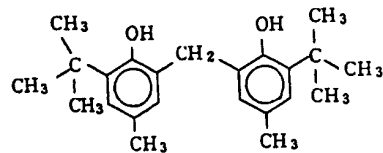
(Cpd-9) 色像安定剤



(Cpd-10) 色像安定剤



(Cpd-11) 色像安定剤



第3表

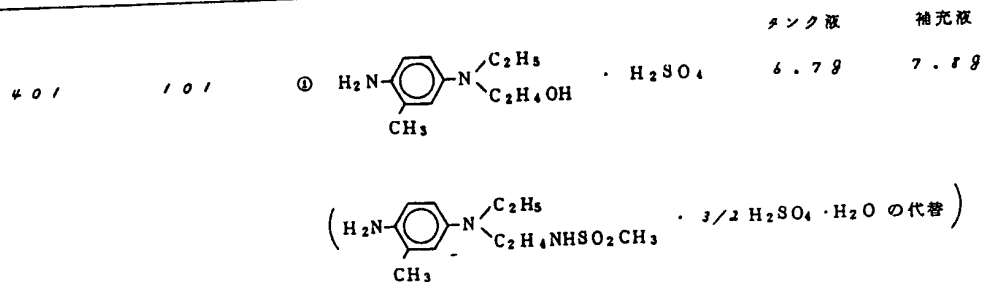
			試料No	301	302
連続処理開始時	現像時間 (15秒)	被り	B	0.08	0.09
			G	0.08	0.08
			R	0.09	0.10
		最大発色濃度	B	2.27	2.14
			G	2.53	2.50
			R	2.59	2.53
	現像時間 (45秒)	被り	B	0.09	0.09
			G	0.09	0.09
			R	0.10	0.10
		最大発色濃度	B	2.34	2.34
			G	2.56	2.58
			R	2.58	2.56
	(45秒-15秒)		B	0.14	0.21
	現像の感度差		G	0.10	0.15
			R	0.07	0.08

第2表の比較例20Aに比べて、発色が非常に
はやいことがわかる。

(実施例-4)

実施例-1と2の試料を使用し、実施例-1に記載した処理工程の内、以下の内容だけ異なる処理を行つた。処理剤試料番号を401~403とする。

処理剤試料/試料 処理工程の異なる部分



② カラー現像、漂白定着とも35℃

402 203 上記①、②と同じ

403 204 上記①、②と同じ

各試料についての初期膨潤率は実施例1～3に示した通りである。試料401～403を実施例1と同様にして測定した結果を第4表に示す。

第4表

		試料/		401	402	403
連続処理開始時	現像時間 (15秒)	被り	B	0.09	0.09	0.08
			G	0.09	0.10	0.08
			R	0.10	0.10	0.10
		最大発色	B	2.35	2.37	2.38
			G	2.52	2.53	2.52
			R	2.56	2.52	2.54
	現像時間 (45秒)	被り	B	0.09	0.09	0.09
			G	0.09	0.10	0.08
			R	0.10	0.11	0.10
		最大発色	B	2.41	2.42	2.41
			G	2.57	2.59	2.56
			R	2.59	2.56	2.57
	(45秒-15秒)	B	0.10	0.08	0.06	
		現像の	G	0.04	0.04	0.04
		感度差	R	0.03	0.03	0.04

現像主薬を変更しても最高濃度が高く、且つ最低濃度が十分低く、本発明の目的が達成されていることがわかる。

さらに、試料401を前記の現像処理法に従って現像時間のみを10秒で行う以外、同様に処理したが、最高濃度が高く、且つ最低濃度も低く本発明の目的を達成していることがわかった。

(発明の効果)

本発明によつて20秒以内の発色現像で高画質のカラー写真が得られる。また、トータルの処理時間も短縮できるため超迅速処理が行える。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社